

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-10256

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 G 5/06

識別記号

3 7 1

庁内整理番号

6906-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 平1-146008

⑰ 出 願 平1(1989)6月7日

⑱ 発 明 者 木 下 昭 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 廣 瀬 尚 弘 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 渡 邊 一 雅 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 伊 丹 明 彦 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

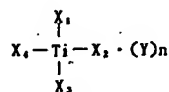
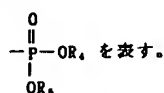
電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

(1) Cu-X線に対するX線回折スペクトルが、ブラッグ角 $2\theta$ の $6.5^\circ \pm 7.5^\circ$ の領域にブロードなピークを示すアモルファス状の結晶状態において、塩素含有量が0.2重量%以下のチタニルフタロシアニンを含む電子写真感光体。

(2) 前記チタニルフタロシアニンが、下記一般式(I)で表されるチタン化合物を用いる方法によって製造された請求項1に記載の電子写真感光体。

一般式(I)

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ は-OR<sub>1</sub>、-SR<sub>2</sub>、-OSO<sub>2</sub>R<sub>3</sub>、ここでR<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、水素原子、アルキル基、アル

ケニル基、アリール基、アラキル基、アシル基、アリロイル基、複素環基を表し、これらの基は任意の置換基を有していてもよい。又、 $X_1$ ～ $X_4$ は任意の組合わせによって結合し、環を結成してもよい。Yは配位子を表し、nは0、1、2を表す。)

(3) 前記チタニルフタロシアニンがキャリア発生物質として用いられる請求項1又は2のいずれかに記載の電子写真感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に関するものであり、特にプリンタ、複写機等に有効に用いることができ、半導体レーザ光及LEDに対して高感度を示す電子写真感光体に関するものである。

〔従来技術〕

電子写真感光体としては、古くからセレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電物質を主成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用されてきたが、このような無機感光体は例えば、セレンは熱や指紋の汚れ等によって結晶化するために

特性が劣化しやすく、硫化カドミウムは耐湿性、耐久性に劣り、酸化亜鉛も又耐久性に劣る等の問題があつて、近年は種々の利点を有する有機光導電性物質が広く電子写真感光体に用いられるようになってきた。なかでもフタロシアニン化合物は光電変換の量子効率が高く、又近赤外線領域まで高い分光感度を示すため、特に半導体レーザ光源に適応する電子写真感光体用として注目されてきた。

そのような目的に対して、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン、クロルインジウムフタロシアニン、クロルガリウムフタロシアニンなどを用いた電子写真感光体が報告されているが、近年特にチタニルフタロシアニンが注目されるようになり、例えば特開昭61-239248号、同62-670943号、同62-272272号、同63-116158号のようにチタニルフタロシアニンを用いた電子写真感光体が多く技術開示されている。

一般に、フタロシアニン化合物は、フタロジニトリルや1,3-ジイミノイソインドリンなどと金属化合物を反応させて製造されるが、電子写真感光

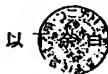
体用のチタニルフタロシアニンの製造においては、反応性の点で専ら四塩化チタンが原料として用いられてきた。例えば、チタニルフタロシアニンに構造の類似したバナジルフタロシアニンの製造においては塩化バナジルや、バナジルアセチルアセトネイトなどが原料として使用可能であるが、チタニルフタロシアニンの製造においてはチタニルアセチルアセトネイトを原料として用いると収率が著しく低下し、純度もまた低下する。このため、電子写真感光体用のチタニルフタロシアニンの製造法としては、上述の特開昭61-239248号、同62-670943号、同62-272272号、同63-116158号の他にも、特開昭61-171771号、同61-109056号、同59-166959号、同62-256868号、同62-256866号、同62-256867号、同63-80263号、同62-286059号、同63-366号、同63-37163号、同62-134651号に開示されているがこれらの全ての場合において四塩化チタンを用いた方法がとられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

前記のようなチタン塩化合物を原料に用いた場合

-3-

には、フタロシアニン核の塩素反応が伴われる。その上従来の製造法においては180℃以上の高温条件を必要とするために塩素化の副反応を促進する原因ともなっている。このため従来のチタニルフタロシアニンには、かなりの量の塩素化チタニルフタロシアニンの含有は避けられず、又一旦混入した塩素化チタニルフタロシアニンは無置換のチタニルフタロシアニンと物理的、化学的な特性が類似しているため、再結晶や昇華精製によってさえ殆ど除去不能であり、従来、電子写真感光体に用いられていたチタニルフタロシアニンは塩素化合物を含んだものであった。例えば上述の公開公報に開示されたチタニルフタロシアニンの製造例における塩素含有量の実測値を挙げると表1のようになる。



以

表1

公開公報	Caの元素分析値 (wt%)	Mass スペクトル
特開昭61-109056号 化合物1	0.49	—
化合物2	0.5	—
化合物3	5	—
特開昭61-171771号 実施例1	0.87	—
実施例2	0.92	—
実施例3	0.87	—
特開昭62-67094号 製造例1	0.49	—
製造例4	0.85	—
特開昭62-256865号 実施例1	0.43	—
特開昭62-256866号 実施例1	0.38	—
特開昭62-256867号 実施例1	0.60	—
特開昭63-80263号 製造例1	0.43	—
製造例2	0.60	—
製造例3	0.58	—
特開昭63-366号 実施例1	0.58	—
特開昭63-37163号 A型製造例	0.43	—
B型製造例	0.60	—
特開昭61-217050号 製造例	—	M <sup>+</sup> =610を含む
特開昭61-239248号 製造例	—	M <sup>+</sup> =610を含む

(注)M<sup>+</sup>=610は一塩素化チタニルフタロシアニンに対応する。

このように従来のチタニルフタロシアニンにお

-4-

いては0.4wt%程度の塩素の含有は避けられないものであった。塩素原子としての0.4wt%という値は、一塩素化チタニルフタロシアニン濃度に換算すると7.0wt%(6.6モル%)の含有量に相当するものであり、不純物濃度としては非常に高い値である。

一方、フタロシアニン化合物の電子写真特性は、その結晶状態によって著しく異なり、チタニルフタロシアニンにおいても特定の結晶型を有するときに優れた特性が得られることが知られている。このように構造敏感な性質を持つ電子写真材料において、不純物の存在は構造的な欠陥部位を導入することになり、特定の結晶型の持つ優れた電子写真特性を損わせる原因となるものである。

そのような点に関して、我々は高純度のチタニルフタロシアニンを得るべく鋭意検討を行った結果、塩素化反応を伴わない製造法を適用することに成功し、そうして得られた塩素含有量の少ないチタニルフタロシアニンを特定の結晶構造にすることによって、優れた電子写真感光体を作成することができたものである。

-7-

スタート角度	6.0	deg.
ストップ角度	35.0	deg.
ステップ角度	0.02	deg.
測定時間	0.50	sec.

塩素含有量は通常のエLEMENT分析測定によっても決定されるが、三菱化成社製塩素・硫黄分析装置「TSX-10」を用いた元素分析によって決定することもできる。

本発明において最も望ましい塩素含有量としては、これらの測定方法において、検出限界以下となるものである。

本発明のチタニルフタロシアニンは下記一般式(I)で表されるチタン化合物を用いることによって、塩素化を伴わずに、高純度で製造することができる。



以

## 〔発明の目的〕

本発明の目的は、高感度にしてかつ残留電位が小さく、電位特性が安定している優れた電子写真感光体を提供することにある。

本発明の他の目的は、特に電位保持能に優れ、帯電電位の安定した電子写真感光体を提供することにある。

## 〔発明の構成及び作用効果〕

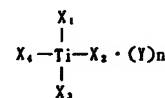
本発明の上記の目的は、Cu-K $\alpha$ 線に対するX線回折スペクトルがブラッグ角 $2\theta$ の $6.5^\circ \pm 7.5^\circ$ にピークを示すアモルファス状の結晶状態であって、かつ塩素の含有量が0.2wt%以下、好ましくは0.1wt%以下のチタニルフタロシアニンを感光層中に含有させることによって達成することができる。

X線回折スペクトルは次の条件で測定され、前記ピークとは、ノイズと明瞭に異なった鋭角の突出部のことである。

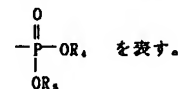
X線管球	Cu	
電圧	40.0	KV
電流	100	mA

-8-

## 一般式(I)



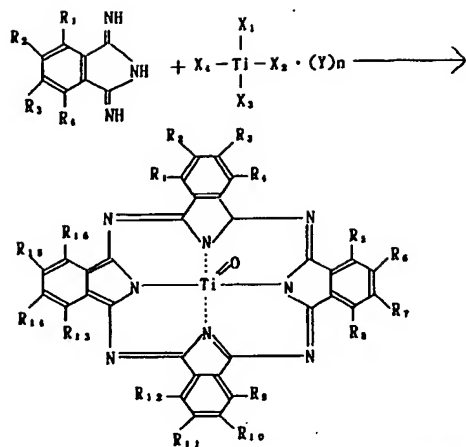
式中、 $X_1, X_2, X_3, X_4$ は $-OR_1, -SR_2, -OSO_2R_3$



ここで、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アリロイル基、複素環基を表し、これらの基は任意の置換基を有してもよい。又 $X_1 \sim X_4$ は任意の組合せによって結合し、環を形成してもよい。

$Y$ は、配位子を表し、 $n$ は0、1、2を表す。なかでも特に $X_1 \sim X_4$ が $-OR_1$ であるものは、反応性や、取扱い易さ、価格などの点で、望ましいものとして挙げることができる。

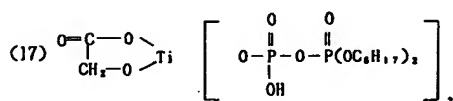
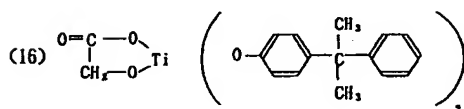
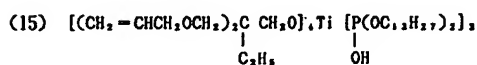
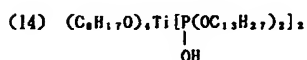
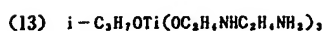
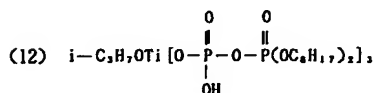
製造方法としては種々の反応形式が可能であるが、代表的な方法として、次の反応式で表される方法が用いられる。



式中  $R_1 \sim R_{10}$  は、水素原子もしくは置換基を表す。

本発明におけるこのような製造方法においては、活性な塩素の攻撃を受けることがないので、フタロシアニン核の塩素化を完全に回避することができる。又従来の四塩化チタンを用いる方法に比べて反応性が高く、より穏やかな環境下で反応を進行させることができるため製造条件にとって有利であるばかりでなく、副反応を防止し不純物を最小

-11-

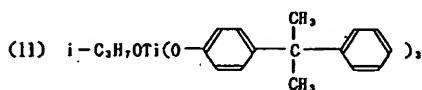
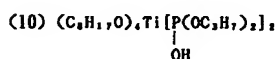
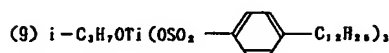


-13-

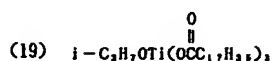
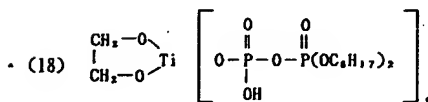
に抑えることができるものである。

本反応において有用なチタン化合物の具体例を次に示す。

- (1)  $(C_2H_5O)_4Ti$
- (2)  $(i-C_3H_7O)_4Ti$
- (3)  $(C_2H_5O)_4Ti$
- (4)  $(i-C_3H_7O)_4Ti$
- (5)  $(C_2H_5O)_4Ti$
- (6)  $(C_2H_5O)_4Ti$
- (7)  $(i-C_3H_7O)_2Ti(CH_2COCHCOCH_2)_2$
- (8)  $(HOCOCHO)_2Ti(OH)_2$   
CH<sub>3</sub>



-12-



反応の溶媒としては種々のものを用いることが可能である。例えばジオキサン、シクロヘキサン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルペンタノン等の脂肪族溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、ニトロベンゼン、クロルナフタレン、テトラリン、ピリジン、キノリン等の芳香族溶媒などが代表的なものとして挙げられるが、高純度の生成物を得るためには、チタニルフタロシアニンに対してある程度の溶解性を持つものが望ましい。

反応温度は、チタンカップリング剤の種類によって異なるが、だいたい100~180℃で行うことができる。この点でも従来の反応が180~240℃という

高温を必要としていたのに対して、副反応防止という観点から有利である。

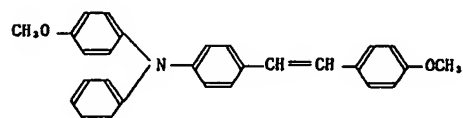
こうして得られた高純度のチタニルフタロシアニンは適当な溶媒で処理することによって、目的の結晶型を得ることができ、処理に用いられる装置としては一般的な攪拌装置の他に、ホモキサナー、デイスパイザ、アジター、或いはボールミル、サンドミル、アトライタ等を用いることができる。

本発明の電子写真感光体において、上記のチタニルフタロシアニンはキャリア発生物質として用いられるが、その他に、他のキャリア発生物質を併用してもよい。そのようなキャリア発生物質としては本発明とは結晶型において異なるチタニルフタロシアニンをはじめ、他のフタロシアニン顔料、アゾ顔料、アントラキノン顔料、ペリレン顔料、多環キノロン顔料、スクエアリウム顔料等が挙げられる。

本発明の感光体におけるキャリア輸送物質としては、種々のものが使用できるが、代表的なもの

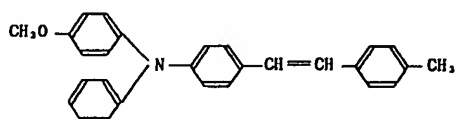
としては例えば、オキサゾール、オキサジアゾール、チタゾール、チアジアゾール、イミダゾール等に代表される含窒素複素環核及びその縮合環核を有する化合物、ポリアリーールアルカン系の化合物、ピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアリーールアミン系化合物、スチリル系化合物、スチリルトリフェニルアミン系化合物、 $\beta$ -フェニルスチリルトリフェニルアミン系化合物、ブタジエン系化合物、ヘキサトリエン系化合物、カルバゾール系化合物、縮合多環系化合物等が挙げられる。これらのキャリア輸送物質の具体例としては、例えば特開昭61-107356号に記載のキャリア輸送物質を挙げることができるが、特に代表的なものの構造を次に示す。

T-1

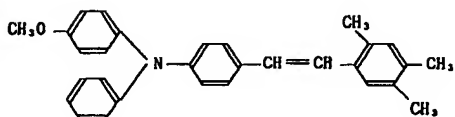


-16-

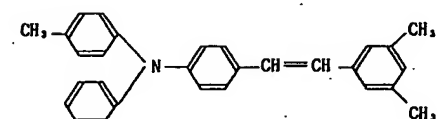
T-2



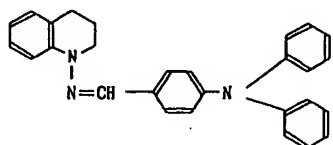
T-3



T-4

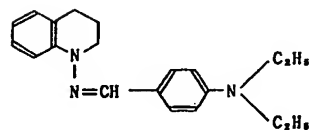


T-5

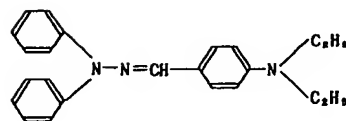


-17-

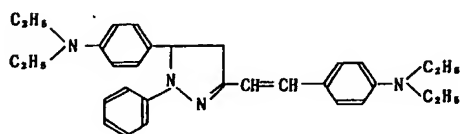
T-6



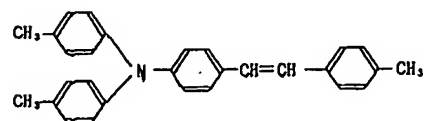
T-7



T-8

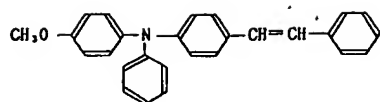


T-9

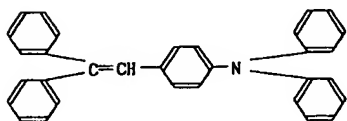


-18-

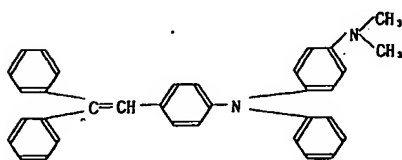
T-10



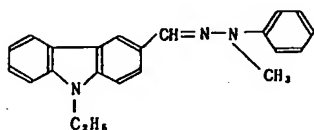
T-11



T-12

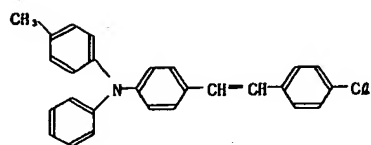


T-13

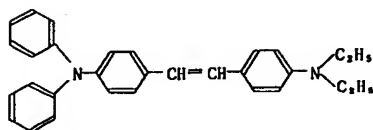


-19-

T-18

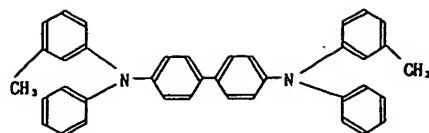


T-19

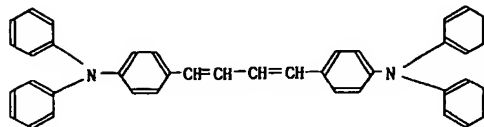


感光体の構成は種々の形態が知られている。本発明の感光体はそれらのいずれの形態をもとりうるが、積層型もしくは分散型の機能分離型感光体とするのが望ましい。この場合、通常は第1図から第6図のような構成となる。第1図に示す層構成は、導電性支持体1上にキャリア発生層2を形成し、これにキャリア輸送層3を積層して感光層4を形成したものであり、第2図はこれらのキャ

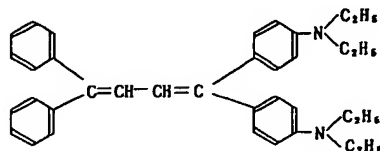
T-14



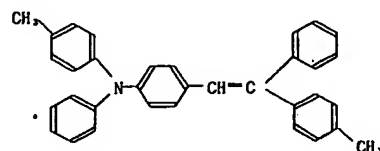
T-15



T-16



T-17



-20-

リア発生層2とキャリア輸送層3を逆にした感光層4'を形成したものである。第3図は第1図の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設け、第4図は第2図の層構成の感光層4'と導電性支持体1との間に中間層5を設けたものである。第5図の層構成はキャリア発生物質6とキャリア輸送物質7を含有する感光層4''を形成したものであり、第6図はこのような感光層4''と導電性支持体1との間に中間層5を設けたものである。

第1図～第6図の構成において、最表層には、更に、保護層を設けることができる。

感光層の形成においては、キャリア発生物質或はキャリア輸送物質を単独で、もしくはバインダや添加剤とともに溶解させた溶液を塗布する方法が有効である。しかし又、一般にキャリア発生物質の溶解度は低いため、そのような場合キャリア発生物質を超音波分散機、ポールミル、サンドミル、ホモミキサー等の分散装置を用いて適当な分散媒中に微粒子分散させた液を塗布する方法が有

効となる。この場合、バインダや添加剤は分散液中に添加して用いられるのが通常である。

感光層の形成に使用される溶剤或は分散媒としては広く任意のものを用いることができる。例えば、ブチルアミン、エチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロルメタン、ジクロルエタン、トリクロルエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

キャリア発生層もしくはキャリア輸送層の形成にバインダを用いる場合に、バインダとして任意のものを選ぶことができるが、特に疎水性でかつフィルム形成能を有する高分子重合体が望ましい。このような重合体としては例えば次のものを挙げることができるが、これらに限定されるものでは

-23-

0.05~5  $\mu\text{m}$  が好ましい。キャリア輸送層の厚みは1~100  $\mu\text{m}$  であるが、更には5~30  $\mu\text{m}$  が好ましい。

上記感光層には感度の向上や残留電位の減少、或いは反復使用時の疲労の低減を目的として、電子受容性物質を含有させることができる。このような電子受容性物質としては例えば、無水琥珀酸、無水マレイン酸、ジブロム無水琥珀酸、無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、p-ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノククロルイミド、クロラニル、ブロマニル、ジクロルジシアノ-p-ベンゾキノン、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、9-フルオレニリデンマロノジニトリル、ポリニトロ-9-フルオレニリデンマロノジニトリル、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、

ない。

ポリカーボネート	ポリカーボネート2樹脂
アクリル樹脂	メタクリル樹脂
ポリ塩化ビニル	ポリ塩化ビニリデン
ポリスチレン	スチレン-ブタジエン共重合体
ポリ酢酸ビニル	ポリビニルホルマール
ポリビニルブチラール	ポリビニルアセタール
ポリビニルカルバゾール	スチレン-アルキッド樹脂
シリコーン樹脂	シリコーン-アルキッド樹脂
ポリエステル	フェノール樹脂
ポリウレタン	エポキシ樹脂
塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体	
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	

塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体  
バインダに対するキャリア発生物質の割合は10~600wt%が望ましく、更には50~400wt%が好ましい。バインダに対するキャリア輸送物質の割合は10~500wt%とするのが望ましい。キャリア発生層の厚さは、0.01~20  $\mu\text{m}$  とされるが、更には

-24-

p-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ベンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。電子受容性物質の添加割合はキャリア発生物質の重量100に対して0.01~200wt/wtが望ましく、更には0.1~100wt/wtが好ましい。

又、上記感光層中には保存性、耐久性、耐環境依存性を向上させる目的で酸化防止剤や光安定剤等の劣化防止剤を含有させることができる。そのような目的に用いられる化合物としては例えば、トコロフェロール等のクロマノール誘導体及びそのエーテル化化合物もしくはエステル化化合物、ポリアリーールアルカン化合物、ハイドロキノン誘導体及びそのモノ及びジエーテル化化合物、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、チオエーテル化合物、ホスホン酸エステル、亜磺酸エステル、フェニレンジアミン誘導体、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、直鎖アミン化合物、環状アミン化合物、ヒンダードア

ミン化合物、などが有効である。特に有効な化合物の具体例としては、「IRGANOX 1010」、「IRGANOX 565」(チバ・ガイギー社製)、「スミライザー BHT」、「スミライザー MDP」(住友化学工業社製)等のヒンダードフェノール化合物、「サノール LS-2626」、「サノール LS-622LD」(三共社製)等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

中間層、保護層等に用いられるバインダとしては、上記のキャリア発生層及びキャリア輸送層用に挙げたものを用いることができるが、その他にポリアミド樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルローズ誘導体等が有効である。又、メラミン、エポキシ、イソシアネート等の熱硬化或いは化学的硬化を利用した硬化型のバインダを用いることができる。

導電性支持体としては、金属版、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム

等の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルムなどの基体の上に設けたものを用いることができる。

本発明の感光体は以上のような構成であって、以下の実施例からも明らかなように、帯電特性、感度特性、繰返し特性に優れたものである。

#### 〔実施例〕

次に本発明における具体的な実施例を示す。

#### 合成例 1

1,3-ジイミノイソインドリン;29.2gとスルホラン;200mlを混合し、チタニウムトライソプロボキシド;17.0gを加え、窒素雰囲気下に140℃で2時間反応させた。放冷した後析出物を濾取し、クロロホルムで洗浄、2%-塩酸水溶液で洗浄、水洗、メタノール洗浄して、乾燥の後25.5g(88.8%)のチタニルフタロシアニンを得た。元素分析法において塩素は検出限界以下であった。

生成物は20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水に於けて析出させて、濾取した後に乾燥して、

-27-

第7図に示すX線回折スペクトルをもつ結晶型とした。

#### 合成例 2

1,3-ジイミノイソインドリン;29.2gと $\alpha$ -クロロナフタレン;200mlを混合し、チタニウムテトラブトキシド;20.4gを加えて窒素雰囲気下に140~150℃で2時間加熱し、続いて180℃で3時間反応させた。放冷した後析出物を濾取し、スルホランで洗浄、次いでクロロホルムで洗浄し、更に2%-塩酸水溶液で洗浄、水洗、最後にメタノール洗浄して、乾燥の後26.2g(91.0%)のチタニルフタロシアニンを得た。元素分析における塩素含有量の値は0.08wt%であった。

生成物は20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水に於けて析出させて、濾取した後に乾燥して、第8図に示すX線回折スペクトルをもつ結晶型とした。

#### 合成例 3

合成例1で得たチタニルフタロシアニン;1.2gと後述の比較合成例1で得たチタニルフタロシア

-28-

ニン;0.8gを40gの濃硫酸に溶かし、400gの水に於けて析出させて濾取し、乾燥して、塩素含有量0.19wt%の本発明のチタニルフタロシアニンを得た。

#### 比較合成例(1)

フタロジニトリル;25.6gと $\alpha$ -クロロナフタレン;150mlの混合物中に窒素気流下で6.5mlの四塩化チタンを滴下し、200~220℃の温度で5時間反応させた。析出物を濾取し、 $\alpha$ -クロロナフタレンで洗浄した後、クロロホルムで洗浄し、続いてメタノールで洗浄した。次いでアンモニア水中で還流して加水分解を完結させた後、水洗、メタノール洗浄し乾燥の後、チタニルフタロシアニン;21.8g(75.6%)を得た。元素分析による塩素の含有量は0.46wt%であった。

生成物は10倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水に於けて析出させて、濾取した後に乾燥して、第9図に示すX線回折スペクトルをもつ結晶型とした。

#### 比較合成例(2)

合成例1で得たチタニルフタロシアニン;0.6g

-29-

-578-

-30-



と比較合成例(1)で得たチタニルフタロシアニン;1.4gを40gの濃硫酸に溶かし、400gの水にあけて析出させて濾取し、乾燥して、第10図に示すX線回折スペクトルをもつ結晶型とした。この場合の元素分析による塩素含有量は0.31wt%であった。比較合成例(3)

フタロジニトリル;25.6gに代えて、フタロジニトリル;24.7gと4-クロルフタロジニトリル;1.0gの混合物を用いた他は比較合成例1と同様にして、塩素含有量1.14wt%の比較用のチタニルフタロシアニンを得た。

#### 実施例1

合成例1において得られた第7図のX線回折パターンを有するチタニルフタロシアニン;1部、バインダ樹脂としてシリコン変性樹脂、「KR-5240」(信越化学社製);0.5部、分散媒としてイソプロパノール;100部をサンドミルを用いて分散し、これをアルミニウムを蒸着したポリエステルベース上にワイヤバーを用いて塗布して、膜厚 $0.4\mu\text{m}$ のキャリア発生層を形成した、次いで、キャリア輸送物

質T-3;1部とポリカーボネート樹脂「ユーピロン2200」(三菱瓦斯化学社製);1.3部、及び添加剤として、「サノール LS-2626」(三共社製)0.03部、微量のシリコンオイル「KF-54」(信越化学社製)を、1,2-ジクロルエタン;10部に溶解した液をブレード塗布機を用いて塗布し乾燥した後、膜厚 $18\mu\text{m}$ のキャリア輸送層を形成した。このようにして得られた感光体をサンプル1とする。

#### 実施例2

合成例2で得た第8図のチタニルフタロシアニン;1部、分散媒としてクロロホルム;100部を超音波分散装置を用いて分散した。一方、アルミニウムを蒸着したポリエステルベース上にポリアミド樹脂「CM8000」(東レ社製)からなる厚さ $0.2\mu\text{m}$ の中間層を設け、その上に、先に得られた分散液を浸漬塗布法によって塗布して、膜厚 $0.3\mu\text{m}$ のキャリア発生層を形成した。次いでキャリア輸送物質T-2;1部とポリカーボネート樹脂「パンライト K-1300」(帝人化成社製);1.3部及び微量のシリコンオイル「KF-54」(信越化学社製)を1,2-ジクロエ

-31-

タン;10部に溶解した液を浸漬塗布法によって塗布して、乾燥の後、膜厚 $23\mu\text{m}$ のキャリア輸送層を形成した。

このようにして得られた感光体をサンプル2とする。

#### 実施例3

実施例2における、第7図のチタニルフタロシアニンを合成例3で得たチタニルフタロシアニンに代えた他は実施例2と同様にして感光体を作成した。これをサンプル3とする。

#### 比較例(1)

実施例2における、第7図のチタニルフタロシアニンを比較合成例(1)で得た、第9図のX線回折パターンを持つ比較のチタニルフタロシアニンに代えた他は実施例1と同様にして比較用の感光体を得た。これを比較サンプル(1)とする。

#### 比較例(2)

実施例2における、第7図のチタニルフタロシアニンを比較合成例(2)で得た、第10図のX線回折パターンを持つ比較のチタニルフタロシアニン

に代えた他は実施例2と同様にして比較用の感光体を得た。これを比較サンプル(2)とする。

#### 比較例(3)

実施例2における、第7図のチタニルフタロシアニンを比較合成例(3)で得た、比較用のチタニルフタロシアニンに代えた他は実施例2と同様にして比較用の感光体を得た。これを比較サンプル(3)とする。

#### (評価1)

以上のようにして得られたサンプルは、ペーパアナライザEPA-8100(川口電気社製)を用いて、以下のような評価を行った。まず、 $-80\mu\text{A}$ の条件で5秒間のコロナ帯電を行い、帯電直後の表面電位 $V_a$ 及び5秒間放置後の表面電位 $V_i$ を求め、続いて表面照度が $2(1\text{ux})$ となるような露光を行い、表面電位を $1/2 V_i$ とするのに必要な露光量 $E_{1/2}$ を求めた。又 $D=100(V_a-V_i)/V_a(\%)$ の式より暗減衰率 $D$ を求めた。結果は表1に示した。塩素含有量の低下により、特に電位保持能に優れた特性が得られる。

-34-

-33-

表 1

サンプル名	塩素含有量 (%)	Va (V)	Vi (V)	D (%)	E1/2 (luxsec)
サンプル1	0	-1170	-860	26.5	1.25
サンプル2	0.08	-1060	-770	27.4	1.30
サンプル3	0.19	-1020	-730	28.4	1.30
比較サンプル(1)	0.46	-950	-640	31.6	1.42
比較サンプル(2)	0.31	-950	-650	32.6	1.45
比較サンプル(3)	1.14	-900	-610	32.2	1.44

## 4. 図面の簡単な説明

第1図～第6図は本発明の感光体の層構成の具体例を示した各断面である。

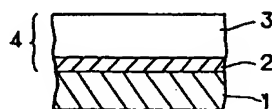
第7図及び第8図は本発明に係るチタニルフタロシアニンのX線回折図、第9図及び第10図比較成例において得られるチタニルフタロシアニンのX線回折図である。

- 1…導電性支持体      2…キャリア発生層  
3…キャリア輸送層    4, 4', 4''…感光層  
5…中間層

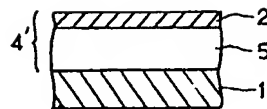
出願人 コニカ株式会社

-35-

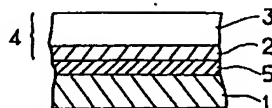
第 1 図



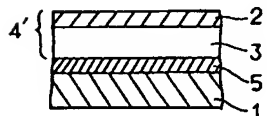
第 2 図



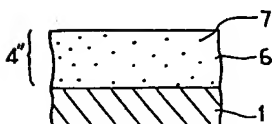
第 3 図



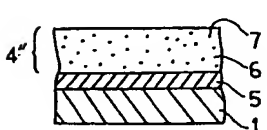
第 4 図



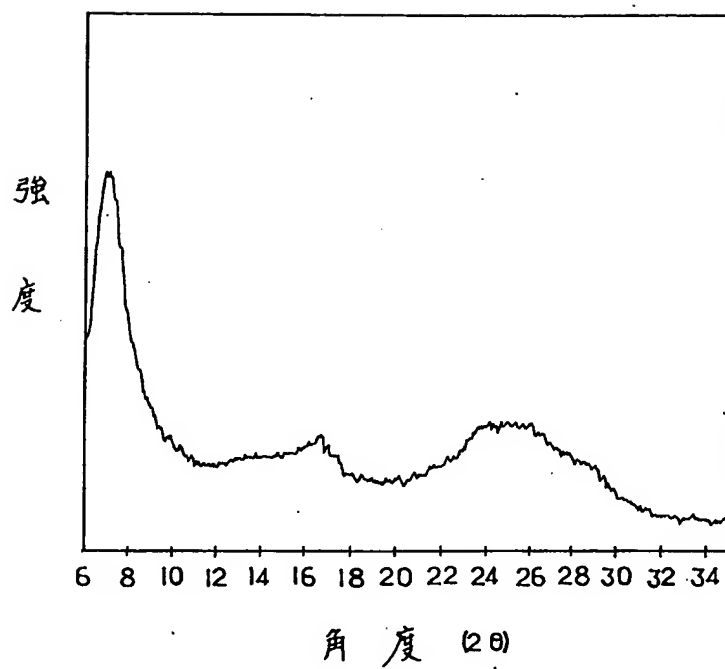
第 5 図



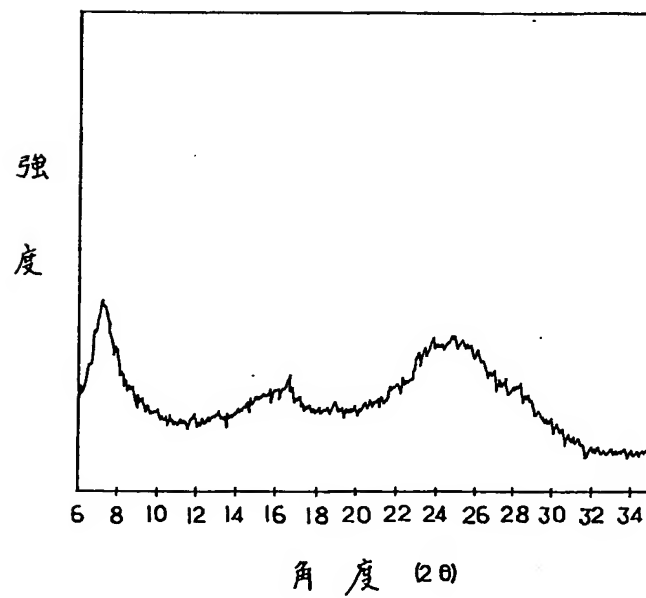
第 6 図



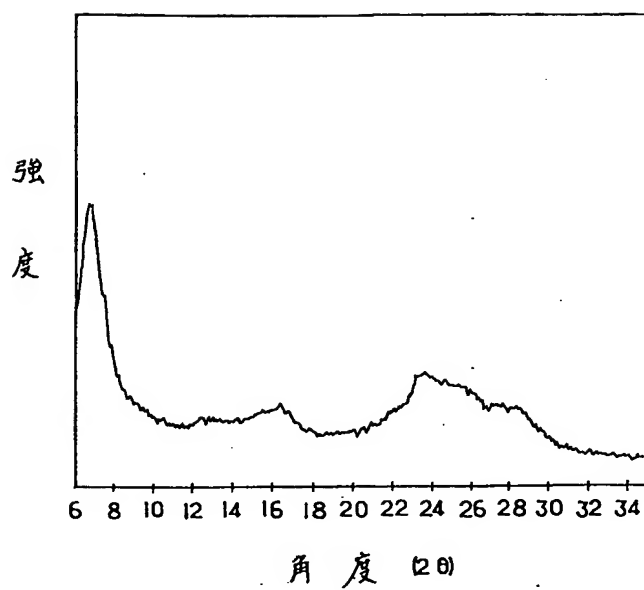
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 10 図

